PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C01B 33/158, 33/154

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 98/05591

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

12. Februar 1998 (12.02.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/04192

(22) Internationales Anmeldedatum: 1. August 1997 (01.08.97)

(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, MX, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

196 31 267.1

2. August 1996 (02.08.96)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCH-LAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHWERTFEGER, Fritz [DE/DE]; Rauenthaler Weg 32, D-60529 Frankfurt am Main

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ORGANICALLY MODIFIED AEROGEL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ORGANISCH MODIFIZIERTEN AEROGELEN

(57) Abstract

This invention concerns a process for producing organically modified, permanently hydrophobic aerogels in which: a) a SiO2-gel is obtained from an aqueous waterglass solution with help of at least one organic acid, one inorganic acid, and/or one hydrochloric solution via the intermediary step of formation of a silicic acid sol, b) the gel obtained in step a) is washed with an organic solvent until the water content of the gel \leq 5 \% by weight, c) the gel obtained in step b) is surface-silylated, and d) the surface-silylated gel obtained in step c) subcritically dries, which is characterized by the fact that the silicic acid sol is produced by adding the aqueous waterglass solution to the acid while rapidly mixing the two solutions, and the silicic acid sol formed during the intermediate step has a pH in the range of 4 to 8. the SiO2 gel being obtained through formation of a silicic acid sol with simultaneous polycondensation.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten, dauerhaft hydrophoben Aerogelen, bei dem man a) aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe mindestens einer organischen Säure, einer anorganischen Säure und/oder einer salzsauren Lösung über die Zwischenstufe eines Kieselsäuresols ein SiO2-Gel erhält, b) das in Schritt a) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.-% ist, c) das in Schritt b) erhaltene Gel oberflächensilyliert, und d) das in Schritt c) erhaltene oberflächensilylierte Gel unterkritisch trocknet, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Kieselsäuresol durch Zugabe der wäßrigen Wasserglaslösung in die Säure unter schneller Durchmischung der beiden Lösungen hergestellt wird, und das als Zwischenstufe gebildete Kieselsäuresol einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 8 aufweist, wobei sich das SiO2-Gel durch Bildung eines Kieselsäuresols unter gleichzeitiger Polykondensation bildet.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	Fl	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakci
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
Cυ	Kuba	ΚZ	Kusachstan	RO	Rumanien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen.

Aerogele, insbesondere solche mit Porositäten über 60 % und Dichten unter 0,6 g/cm³, weisen eine äußerst geringe thermische Leitfähigkeit auf und finden deshalb Anwendung als Wärmeisolationsmaterial wie z.B. in der EP-A-0 171 722 beschrieben.

Aerogele im weiteren Sinn, d.h. im Sinne von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel", werden durch Trocknung eines geeigneten Gels hergestellt. Unter den Begriff "Aerogel" in diesem Sinne, fallen Aerogele im engeren Sinn, Xerogele und Kryogele. Dabei wird ein getrocknetes Gel als Aerogel im engeren Sinn bezeichnet, wenn die Flüssigkeit des Gels bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur und ausgehend von Drücken oberhalb des kritischen Druckes weitestgehend entfernt wird. Wird die Flüssigkeit des Gels dagegen unterkritisch, beispielsweise unter Bildung einer Flüssig-Dampf-Grenzphase entfernt, dann bezeichnet man das entstandene Gel vielfach auch als Xerogel.

Bei der Verwendung des Begriffs Aerogele in der vorliegenden Anmeldung handelt es sich um Aerogele im weiteren Sinn, d.h. im Sinn von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel".

Darüber hinaus kann man Aerogele grundsätzlich in anorganische und organische Aerogele unterteilen.

Anorganische Aerogele sind schon seit 1931 bekannt (S.S.Kistler, Nature 1931,127,741). Seitdem sind aus unterschiedlichsten Ausgangsmaterialien Aerogele hergestellt worden. Dabei konnten z. B. SiO₂-, Al₂O₃-, TiO₂-, ZrO₂-, SnO₂-, Li₂O-, CeO₂- und V₂O₅- Aerogele sowie Mischungen aus diesen hergestellt werden (H.D. Gesser, P.C.Goswami, Chem.Rev.1989, 89,765ff).

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Seit einigen Jahren sind auch organische Aerogele aus unterschiedlichsten Ausgangsmaterialien, wie z.B. aus Melaminformaldehyd, bekannt (R.W. Pekala, J. Mater. Sci. 1989, 24, 3221).

Anorganische Aerogele können dabei auf unterschiedlichen Wegen hergestellt werden.

Zum einen können SiO₂-Aerogele beispielsweise durch saure Hydrolyse und Kondensation von Tetraethylorthosilikat in Ethanol hergestellt werden. Dabei entsteht ein Gel, das durch überkritische Trocknung unter Erhaltung der Struktur getrocknet werden kann. Auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren sind z.B. aus der EP-A-0 396 076, der WO 92/03378 und der WO 95/06617 bekannt.

Eine prinzipielle Alternative zu diesem mit sehr hohen Kosten und großen verfahrenstechnischen Risiken verbundenen Verfahren bietet ein Verfahren zur unterkritischen Trocknung von SiO₂-Gelen. Das SiO₂-Gel wird dabei durch saure Hydrolyse von Tetraalkoxysilanen in einem geeigneten organischen Lösungsmittel mittels Wasser erhalten. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem Silylierungsmittel umgesetzt. Das dabei entstehende SiO₂-Gel kann anschließend aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Damit lassen sich Aerogele mit Dichten unter 0,4 g/cm³ und Porositäten über 60 % herstellen. Das auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren ist ausführlich in der WO 94/25149 beschrieben.

Die oben beschriebenen Gele können darüber hinaus vor der Trocknung in einer alkohol-wäßrigen Lösung mit Tetraalkoxysilanen versetzt und gealtert werden, um die Gelnetzwerkstärke zu erhöhen, wie z.B. in der WO 92/20623 offenbart.

Die bei den oben beschriebenen Verfahren als Ausgangsmaterialien verwendeten Tetraalkoxysilane stellen jedoch einen außerordentlich hohen Kostenfaktor dar. Eine erhebliche Kostensenkung kann durch die Verwendung von Wasserglas als

Ausgangsmaterial für die Herstellung der SiÖ₂-Gele erreicht werden. Dazu kann beispielsweise aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe eines Ionenaustauscherharzes eine Kieselsäure hergestellt werden, die durch Zugabe einer Base zu einem SiO₂-Gel polykondensiert. Nach Austausch des wäßrigen Mediums gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird dann in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche z. B. mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO₂-Gel kann anschließend ebenfalls aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Das auf dieser Technik basierende Herstellungsverfahren ist in der DE-A-43 42 548 offenbart.

In der DE-C-19502453 wird darüber hinaus die Verwendung von chlorfreien Silylierungsmitteln bei der Herstellung von unterkritisch getrockneten Aerogelen beschrieben.

In der DE-A-19534198 wird ferner eine Organofunktionalisierung mittels entsprechender Silylierungsmittel bei der Herstellung von unterkritisch getrockneten Aerogelen beschrieben.

Darüber hinaus wird in der DE-A-19541279 die Herstellung von hydrophoben, unterkritisch getrockneten Aerogelen beschrieben. Dabei wird in dem Herstellungsprozeß auf die teuren Silylierungsmittel, die dem späteren Aerogel eine dauerhafte Hydrophobizität verleihen, bewußt verzichtet und statt dessen mittels billigerer Alkohole ein Aerogel mit sauerstoffgebundenen hydrophoben Oberflächengruppen dargestellt. Dadurch ist jedoch das beschriebene Aerogel nur kurzfristig hydrophob.

In der DE-A-19541715 und der DE-A-19541992 wird ein verbessertes Verfahren beschrieben, bei dem aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe einer Säure ein Kieselsäuresol mit einem pH-Wert ≤ 4,0 hergestellt wird, das anschließend in einem zweiten Schritt durch Zugabe einer Base zu einem SiO₂-Gel polykondensiert. Die verwendete Säure bildet dabei mit den Kationen des Wasserglases ein schwerlösliches Salz, das in einem weiteren Verfahrensschritt abgetrennt wird. Das

Aerogel wird durch eine anschließende organische Oberflächenmodifikation und interkritische Trocknung erhalten.

Bei allen Verfahren zur unterkritischen Trocknung von SiO₂-Aerogelen auf Basis vor Wasserglas, die aus dem Stand der Technik bekannt sind, wird das arforderliche SiO₂-Gel in zwei Stufen hergestellt. In einem ersten Schritt wird ein saures Kieselsäuresol aus Wasserglas entweder mit Hilfe eines sauren Ichenaustauscherharzes oder einer Säure hergestellt. Dabei wird ein pH-Wert ≤ 4,0 eingestellt, um zu gewährleisten, daß das Kieselsäuresol kurzzeitig stabil ist. In einem zweiten Schritt wird dann das Kieselsäuresol zur Bildung eines SiO₂-Gels mit einer Base versetzt.

Di se zweistufigen Verfahren haben den Nachteil, daß sie zum einen kostenintensiv sin 1 und zum anderen kompliziert zu steuern sind. Die Schwierigkeit der Steuerung ber iht unter anderem darauf, daß das zunächst gebildete Kieselsäuresol nur kurzzeitig stabil ist und sich die Solstruktur ständig ändert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem sich organisch modifizierte Aerogele einfach herstellen lassen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zu: Herstellung von organisch rodifizierten Aerogelen, bei dem man

- a) aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe mindestens einer organischen Sä ire, einer anorganischen Säure und/oder einer salzsauren Lösung über die Zwischenstufe eines Kieselsäuresols ein SiO₂-Gelierhält,
- b) das in Schritt a) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.% ist,
- c) das in Schritt b) erhaltene Gel oberflächensilyliert, und

d) das in Schritt c) erhaltene oberflächensilylierte Gel unterkritisch trocknet, dadurch gekennzeichnet, daß das Kieselsäuresol durch Zugabe der wäßrigen Wasserglaslösung in die Säure unter schneller Durchmischung der beiden Lösungen hergestellt wird, und das als Zwischenstufe gebildete Kieselsäuresol einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 8 aufweist, wobei sich das SiO₂-Gel durch Bildung eines Kieselsäuresols unter gleichzeitiger Polykondensation bildet.

Vorzugsweise ist der pH-Wert ≥4 und ≤6. Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß sich das SiO₂-Gel in Sekundenschnelle in einem Schritt durch Bildung eines Kieselsäuresols unter gleichzeitiger Polykondensation bildet. Darüber hinaus sind die erfindungsgemäß hergestellten Aerogele vorzugsweise dauerhaft hydrophob.

Als Wasserglaslösung wird in Schritt a) im allgemeinen eine 6 bis 25 gew.%ige (bezogen auf den SiO₂-Gehalt) Natrium- und/oder Kaliumwasserglaslösung verwendet. Bevorzugt ist eine 10 bis 25 gew.%ige Wasserglaslösung, besonders bevorzugt eine 10 bis 18 gew.%ige Wasserglaslösung.

Ferner kann die Wasserglaslösung bezogen auf SiO₂ bis zu 90 Gew.% zur Kondensation befähigte Zirkonium-, Aluminium-, Zinn-, Gallium-, Indium- und/oder Titan-Verbindungen, vorzugsweise Zirkonium-, Aluminium- und/oder Titan-Verbindungen, enthalten.

Als Säuren werden allgemein 1 bis 50 gew. %ige Säuren verwendet, bevorzugt 1 bis 10 gew. %ige Säuren. Bevorzugte Säuren sind Schwefel-, Phosphor-, Fluß-, Oxal- und Salzsäure. Besonders bevorzugt ist Salzsäure, insbesondere eine 3 bis 7 gew.- %ige. Es können auch Mischungen der entsprechenden Säuren eingesetzt werden.

Falls man salzsaure Lösungen einsetzt, sind vor allem Aluminiumsalze geeignet, insbesondere Aluminiumsulfat und/oder -chlorid.

Neben dem eigentlichen Mischen der Wasserglaslösung und der Säure ist es darüber hinaus auch möglich zunächst einen Teil der Säure in die Wasserglaslösung zu geben, bis ein pH-Wert ≥ 8 erhalten wird und in einem

weiteren Schritt den oben genannten pH-Wert des Sols einzustellen und/oder zunächst einen Teil der Wasserglaslösung in die Säure zu geben, bis der pH-Wert sit und in einem weiteren Schritt den endgültigen pH-Wert einzustellen. Auf diese Weise ist es möglich, das Verhältnis der Stoffströme Wasserglaslösung/Säure über einen sehr breiten Bereich zu variieren.

Nach dem Mischen der beiden Lösungen sollte bevorzugt ein 5 bis 12 gew.%iges SiO₂-Gel erhalten werden. Besonders bevorzugt ist ein 6 bis 9 gew.%iges SiO₂-Gel.

Um eine möglichst gute Durchmischung der Wasserglaslösung und der Säure zu gewährleisten, bevor sich das SiO₂-Gel ausbildet, sollten beide Lösungen vorzugsweise unabhängig voneinander eine Temperatur zwischen 0 und 30°C, besonders bevorzugt zwischen 5 und 25°C und insbesondere zwischen 10 und 20°C aufweisen. Wird eine Säure eingesetzt, die schwerlösliche Salze mit den Natrium- und/oder Kaliumionen des Wasserglases bildet, so sollte die Temperatur nicht so stark gesenkt werden, daß diese kristallin ausfallen. Dadurch könnten Defekte in der sich bildenden SiO₂-Struktur auftreten.

Die schnelle Durchmischung der beiden Lösungen erfolgt in dem Fachmann bekannten Vorrichtungen, wie z.B. Rührkessel, Mischdüsen und statische Mischer. Bevorzugt sind halbkontinuierliche oder kontinuierliche Verfahren, wie z.B. Mischdüsen.

Segebenenfalls kann in Schritt a) gleichzeitig ein Formgebungsschritt, z.B. durch Spray-forming, Extrusion oder Tropfenbildung, erfolgen.

Vor Schritt b) läßt man das Gel vorzugsweise altern, und zwar im allgemeinen bei 20 bis 100°C, vorzugsweise bei 40 bis 100°C, insbesondere bei 80 bis 100°C und einem pH-Wert von 2,5 bis 11, vorzugsweise 4 bis 8. Die Zeit dafür beträgt im allgemeinen 1 Sekunde bis 12 Stunden, vorzugsweise 1 Sekunde bis 5 Stunden und besonders bevorzugt 1 Sekunde bis 2 Stunden.

7

Vor Schritt b) wird das Gel vorzugsweise mit Wasser gewaschen, besonders bevorzugt solange bis das verwendete Waschwasser elektrolytfrei ist. Falls eine Alterung des Gels durchgeführt wird, kann das Waschen dabei vor und/oder nach der Alterung durchgeführt werden, wobei das Gel in diesem Fall vorzugsweise nach der Alterung gewaschen wird.

Zum Waschen können auch Mischungen aus Wasser und einem Lösungsmittel aus Schritt b) verwendet werden. Der Wassergehalt sollte jedoch vorzugsweise so hoch sein, daß die Salze in den Poren des Hydrogels nicht auskristallisieren.

Um die Natrium- und/oder Kaliumionen weitestgehend zu entfernen, kann das Hydrogel vor, während und/oder nach dem Waschen mit Wasser auch mit einer Mineralsäure gewaschen werden. Bevorzugte Mineralsäuren sind dabei die ebenfalls in Schritt a) als bevorzugt genannten Mineralsäuren.

In Schritt b) wäscht man das aus Schritt a) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.%, vorzugsweise ≤ 3 Gew.% und besonders bevorzugt ≤1 Gew.% ist. Als Lösungsmittel werden im allgemeinen aliphatische Alkohole, Ether, Ester oder Ketone sowie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Man kann auch Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwenden. Bevorzugte Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, Pentan, n-Hexan, n-Heptan und Toluol. Besonders bevorzugt ist Aceton als Lösungsmittel. Man kann auch Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwenden. Ferner kann auch zuerst das Wasser mit einem wassermischbaren Lösungsmittel, z.B. einem Alkohol, Aceton oder THF ausgewaschen und dann dieses Lösungsmittel mit einem Kohlenwasserstoff ausgewaschen werden. Als Kohlenwasserstoff wird vorzugsweise Pentan oder n-Heptan verwendet.

In Schritt c) wird das lösungsmittelhaltige Gel mit einem Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden vorzugsweise Silane der Formeln $R^{1}_{4-n} SiCl_{n} \text{ oder } R^{1}_{4-n} Si(OR^{2})_{n} \text{ mit } n=1 \text{ bis 3 eingesetzt, wobei } R^{1} \text{ und } R^{2}$ unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, C_{1} - C_{6} -Alkyl, Cyclohexyl oder

Phenyl sind. Auch Isopropenoxysilane sowie Silazane sind geeignet. Besonders bevorzugt verwendet man Trimethylchlorsilan. Darüber hinaus können alle dem Fachmann bekannten Silylierungsmittel eingesetzt werden. Die Umsetzung wird im allgemeinen bei 20 bis 100°C, vorzugsweise 20 bis 70°C, durchgeführt, vorzugsweise in einem Lösungsmittel. Gegebenenfalls kann die Silylierung durch einen Katalysator, beispielsweise eine Säure oder Base, beschleunigt werden.

Vor Schritt d) wird das silylierte Gel vorzugsweise mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel gewaschen, bis unumgesetztes Silylierungsmittel im wesentlichen entfernt ist (Restgehalt ≤ 1 Gew.%). Geeignete Lösungsmittel sind dabei die bei Schritt b) genannten. Analog sind die dort als bevorzugt genannten Lösungsmittel auch hier bevorzugt.

In Schritt d) wird das silylierte, und vorzugsweise gewaschene Gel unterkritisch getrocknet, vorzugsweise bei Temperaturen von -30 bis 200°C, besonders bevorzugt 0 bis 100°C, sowie Drücken vorzugsweise von 0,001 bis 20 bar, besonders bevorzugt 0,01 bis 5 bar, insbesondere 0,1 bis 2 bar, beispielsweise durch Strahlungs-, Konvektions- und/oder Kontakttrocknung. Die Trocknung wird im allgemeinen so lange fortgeführt, bis das Gel einen Lösungsmittel-Restgehalt von weniger als 0,1 Gew.% aufweist. Die nach der Trocknung erhaltenen Aerogele sind dauerhaft hydrophob.

In einer weiteren Ausführungsform kann das Gel je nach Anwendung vor der Silylierung im Schritt c) noch einer Netzwerkverstärkung unterworfen werden. Dies geschieht, indem man das erhaltene Gel mit einer Lösung eines zur Kondensation befähigten Orthosilikates der Formel $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$, vorzugsweise ein Alkylund/oder Arylorthosilikat, wobei n=2 bis 4 ist und R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoffatome, lineare oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkyl-, Cyclohexyloder Phenyl-Reste sind, oder mit einer wäßrigen Kieselsäure-Lösung umsetzt.

In einer weiteren Ausführungsform kann das Gel nach der formgebenden Polykondensation in Schritt a) und/oder jedem nachfolgenden Verfahrensschritt nach dem Fachmann bekannten Techniken, wie z.B. Mahlen, zerkleinert werden. Des weiteren können dem Wasserglas, der Säure und/oder dem Sol vor der Gelherstellung Trübungsmittel als Zusatzstoffe, insbesondere IR-Trübungsmittel zur Reduktion des Strahlungsbeitrages der Wärmeleitfähigkeit, wie z.B. Ruß, Titanoxid, Eisenoxide und/oder Zirkonoxid zugesetzt werden.

In einer weiteren Ausführungsform können dem Wasserglas, der Säure und/oder dem Sol zur Erhöhung der mechanischen Stabilität Fasern zugesetzt werden. Als Fasermaterialien können anorganische Fasern, wie z.B. Glasfasern oder Mineralfasern, organische Fasern, wie z.B. Polyesterfasern, Aramidfasern, Nylonfasern oder Fasern pflanzlichen Ursprungs, sowie Gemische derselben verwendet werden. Die Fasern können auch beschichtet sein, z.B. Polyesterfasern, die mit einem Metall wie z.B. Aluminium metallisiert sind.

Die erfindungsgemäß hergestellten Aerogele finden insbesondere Verwendung als Wärmeisolationsmaterialien.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben, ohne dadurch beschränkt zu werden.

Beispiel 1

2043 g einer auf 10°C gekühlten 5,46 gew.-%igen HCI-Lösung wird tropfenweise mit 2043 g einer auf 10°C gekühlten 16 gew.-%igen Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 13 Gew.% SiO₂ und einem Na₂O:SiO₂ Verhältnis von 1:3,3) versetzt. Dabei stellt sich ein pH-Wert von 4,7 ein. Das nach einigen Sekunden gebildete Hydrogel wird 1 Stunde bei 85°C gealtert. Anschließend wird es mit 3 I warmem Wasser gewaschen und das Wasser mit 3 I Aceton gegen Aceton ausgetauscht. Danach wird das acetonhaltige Gel mit Trimethylchlorsilan silyliert (10 Gew.-% Trimethylchlorsilan pro Gramm nasses Gel). Die Trocknung des Gels erfolgt an Luft (3 Stunden bei 40°C, dann 2 Stunden bei 50°C und 12 Stunden bei 150°C).

Das so erhaltene Aerogel hat eine Dichte von 0,12 g/cm³, eine Wärmeleitfähigkeit

von 17 mW/mK, eine spezifische Oberfläche nach BET von 771 m²/g und ist dauerhaft hydrophob. Die C/H/N-Analyse ergibt 10,7 Gew.-% C und 3,1 Gew.-% H.

Beispiel 2

2500 g einer auf 10°C gekühlten 8 %igen Schwefelsäure wird tropfenweise mit 2500 g einer auf 10°C gekühlten 25,5 gew.-%igen Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 13 Gew.-% SiO₂ und einem Na₂O:SiO₂ Verhältnis von 1:3,3) versetzt. Dabei stellt sich ein pH-Wert von 6,3 ein. Das nach einigen Sekunden gebildete Hydrogel wird 1 Stunde bei 85°C gealtert. Anschließend wird es mit 3 I warmem Wasser gewaschen und das Wasser mit 3 I Aceton gegen Aceton ausgetauscht. Danach wird das acetonhaltige Gel mit Trimethylchlorsilan silyliert (5 Gew.-% Trimethylchlorsilan pro Gramm nasses Gel). Die Trocknung des Gels erfolgt an Luft (3 Stunden bei 40°C, dann 2 Stunden bei 50°C und 12 Stunden bei 150°C).

Das so erhaltene Aerogel hat eine Dichte von 0,154 g/cm³, eine Wärmeleitfähigkeit von 21 mW/mK, eine spezifische Oberfläche nach BET von 630 m²/g und ist dauerhaft hydrophob. Die C/H/N-Analyse ergibt 7,7 Gew.-% C und 1,9 Gew.-% H.

Die Wärmeleitfähigkeit wurde mit einer Heizdrahtmethode (s. z.B. O. Nielsson, G. Rüschenpöhler, J. Groß, J. Fricke, High Temperatures - High Pressures, Vol. 21, 267-274 (1989)) gemessen.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen, bei dem man
 - a) aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe mindestens einer organischen Säure, einer anorganischen Säure und/oder einer salzsauren Lösung über die Zwischenstufe eines Kieselsäuresols ein SiO₂-Gel erhält,
 - b) das in Schritt a) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.% ist,
 - c) das in Schritt b) erhaltene Gel oberflächensilyliert, und
 - d) das in Schritt c) erhaltene oberflächensilylierte Gel unterkritisch trocknet, dadurch gekennzeichnet, daß das Kieselsäuresol durch Zugabe der wäßrigen Wasserglaslösung in die Säure unter schneller Durchmischung der beiden Lösungen hergestellt wird, und das als Zwischenstufe gebildete Kieselsäuresol einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 8 aufweist, wobei sich das SiO₂-Gel durch Bildung eines Kieselsäuresols unter gleichzeitiger Polykondensation bildet.
- Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Wasserglaslösung eine 6 bis 25 gew.%ige Natrium- und/oder Kaliumwasserglaslösung verwendet.
- Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Säure Schwefel-, Phosphor-, Fluß-, Oxal- und/oder Salzsäure verwendet.
- Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperaturen der eingesetzten Wasserglaslösung und der eingesetzten Säure unabhängig voneinander im

Bereich von 0 bis 30°C liegen.

- Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt a) erhaltene Gel vor Schritt b) bei 20 bis 100°C und einem pH-Wert von 2,5 bis 11 für die Dauer von 1 Sekunde bis 12 Stunden altern läßt.
- Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt a) erhaltene Gel vor Schritt b) mit Wasser wäscht.
- 7. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als organische Lösungsmittel in Schritt b) aliphatische Alkohole, Ether, Ester, Ketone, aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet.
- 8. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt c) als Silylierungsmittel mindestens ein Silan der Formeln R¹_{4-n}SiCl_n oder R¹_{4-n}Si(OR²)_n mit n = 1 bis 3 einsetzt, wobei R¹ und R² unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, C₁-C₆-Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl sind.
- Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet, daß man das oberflächensilylierte Gel vor Schritt d)
 mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel wäscht.
- Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt d) das silylierte Gel bei
 Temperaturen von -30 bis 200°C und Drücken von 0,001 bis 20 bar trocknet.
- 11. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt a) erhaltene Gel vor der Oberflächenmodifizierung mit einer Lösung eines zur Kondensation

befähigten Orthosilikates der Formel $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$, wobei n=2 bis 4 ist und R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoffatome, lineare oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkyl-, Cyclohexyl- oder Phenyl-Reste sind, oder mit einer wäßrigen Kieselsäure-Lösung umsetzt.

- 12. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man der Wasserglaslösung, der Säure und/oder dem Sol Fasern zusetzt.
- 13. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Wasserglas, der Säure und/oder dem Sol Trübungsmittel, insbesondere IR-Trübungsmittel, zusetzt.
- 14. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das erhaltene Gel nach Schritt a) und/oder jedem nachfolgenden Verfahrensschritt zerkleinert.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 97/04192

A. CLASS IPC 6	C01B33/158 C01B33/154		
According	to International Patent Classification(IPC) or to both national classi	fication and IPC	
8. FIELDS	S SEARCHED		
IPC 6	documentation searched (classification system followed by classific ${\tt C01B}$	ation symbols)	
Documente	ation searched other than minimum documentation to the extent tha	it such documents are included in the fields sea	rched
Electronic	data base consulted during the international search (name of data	base and, where practical, search terms used)	
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Calegory '	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 96 22942 A (HOECHST AG ;SCHW FRITZ (DE); ZIMMERMANN ANDREAS August 1996 see claims 1,5-7,11,12		1-7, 9-11,13, 14
	see page 5, line 11 - line 21 see page 9, line 11 - line 19 see examples 1-3		
Y	EP 0 065 447 A (RHONE POULENC S 24 November 1982 see claims 3-7	PEC CHIM)	1-7, 9-11,13, 14
-	see page 2, line 25 - page 4, l see examples 1-4	ine 4	
A	FR 1 450 709 A (PRODUITS CHIMIC PECHINEY-SAINT-GOBAIN) 18 July see the whole document		1
		-/	
X Fur	rther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
° Special c	categories of cited documents :	"T" later document published after the inte	rnational filing date
	nent defining the general state of the art which is not udered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or th invention	the application but
	r document but published on or after the international	"X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot	claimed invention t be considered to
which	nent which may throw doubts on priority claim(s) or h is cited to establish the publication date of another	involve an inventive step when the do "Y" document of particular relevance; the o	cument is taken alone claimed invention
"O" docun	ion or other special reason (as specified) ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or r means	cannot be considered to involve an in document is combined with one or me ments, such combination being obvio	ore other such docu-
'P' docum	r ment published prior to the international filing date but than the priority date claimed	in the art. "&" document member of the same patent	
Date of the	e actual completion of their ternational search	Date of mailing of the international sea	arch report
;	3 December 1997	18/12/1997	
Name and	I mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer	·
	NL - 2280 HV Rijswijk Tei. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Rigondaud, B	

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 97/04192

C.(Continue	NION) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Calegory °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	 Fielevant to claim No.
A	FR 2 123 399 A (BASF AG) 8 September 1972 see page 2, line 33 - page 4, line 24 see page 6, line 23 - line 28	 1
A	DD 270 289 A (FRIEDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT) 26 July 1989 see the whole document	1
A	EP 0 690 023 A (HOECHST AG) 3 January 1996 see claims 1,6 see column 3, line 5	1,8
A	DE 33 46 180 A (GRUENZWEIG HARTMANN GLASFASER) 29 August 1985 see claims 1,7 see page 14, line 5 - line 22	1,12
Α	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 326 (C-454), 23 October 1987 & JP 62 113713 A (OSAKA SODA CO LTD), 25 May 1987, see abstract	
	•	

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No PCT/EP 97/04192

Patent document cited in search repo		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9622942	A	01-08-96	DE 19502453 C AU 4621496 A	05-09-96 14-08-96
			EP 0805781 A	12-11-97
			FI 973102 A	26-09-97
			NO 973429 A	24-07-97
EP 0065447		24-11-82	FR 2505676 A	19-11-82
			AT 9201 T	15-09-84
			BR 8202761 A	19-04-83
			CA 1169844 A	26-06-84
			JP 1429075 C	09-03-88
			JP 58026023 A	16-02-83
			JP 62036967 B	10-08-87
			US 4504595 A	12-03-85
			US 4822903 A	18-04-89
FR 1450709	Α		NONE	
FR 2123399	Α	08-09-72	DE 2103243 A	03-08-72
	**		GB 1368711 A	02-10-74
			NL 7200906 A.B.	27 - 07-72
			US 3872217 A	18-03-75
DD 270289	Α .		NONE	
EP 0690023	Α	03-01-96	DE 4422912 A	11-01-96
			CA 2152977 A	31-12-95
			CN 1124229 A	12-06-96
			JP 8059224 A	05-03-96
			NO 952618 A	02-01-96
			US 5647962 A	15-07-97
DE 3346180	A	29-08-85	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internationalee Aktenzeichen
PCT/EP 97/04192

		PCT/EP	97/04192
A. KLASS IPK 6	IFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C01B33/158 C01B33/154		
Nach der Ir	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	ssifikation und der IPK	
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE		
Pecherchie IPK 6	erter Mindeatprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymb C018	ole)	
Recherchie	orte aber nicht zum Mindestprüfstoffgehörende Veröffentlichungen, so	welt diese unter die recherchierten G	biete fallen
Während d	er internationalen Recherche konsultierte elektroniache Datenbank (f	lame der Datenbank und evtl. verwen	data Sucribagriffa)
C. ALS WE	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erfordertich unter Angab	e der in Setrachtkommenden Telle	Betr, Anapruch Nr.
Υ	WO 96 22942 A (HOECHST AG ;SCHWEF FRITZ (DE); ZIMMERMANN ANDREAS (1.August 1996	RTFEGER DE))	1-7, 9-11,13, 14
	siehe Ansprüche 1,5-7,11,12 siehe Seite 5, Zeile 11 - Zeile 2 siehe Seite 9, Zeile 11 - Zeile 1 siehe Beispiele 1-3		
Υ	EP 0 065 447 A (RHONE POULENC SPE 24 November 1982	EC CHIM)	1-7, 9-11,13, 14
	siehe Ansprüche 3-7 siehe Seite 2, Zeile 25 - Seite 4 siehe Beispiele 1-4	, Zeile 4	
A	FR 1 450 709 A (PRODUITS CHIMIQUE PECHINEY-SAINT-GOBAIN) 18.Juli 19 siehe das ganze Dokument		1
	-	·/	
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentiamille	
"A" Veröffer aber ni "E" älleres (Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: httlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, icht als besonders bedeufsam enzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen dedatum veröffentlicht worden ist	Theorie angegeben ist	ntlicht worden ist und mit der rn nur zum Verständnis des der nzips oder der ihr zugrundellegenden
schein: andere	itlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer in im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden er die aus einemanderen bezonderen Grund angegeben ist (wie (init)	kann allein aufgrund dieser Veröl erfinderlecher Tätigkeit beruhend "Y" Veröffentlichung von besonderer i kann nicht als auf erfinderlecher?	Bedeutung; die beanspruchte Erfindung Fätigkeit beruhend betrachtet
"O" Veröffer eine Be "P" Veröffer dem be	ntlichung, die sich auf eine mündliche Offenbärung. Ausstellung eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht tillichung, die vor dem intermationalen Anmeldedatum, aber nach sanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	Veröffentlichungen dieser Katego diese Verbindung für einen Fach "&" Veröffentlichung, die Mitglied den	elbenPatentfamille ist
	Dezember 1997	Absendedatum dee International	n Hecherchenberichts
	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
•	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentisan 2 NL – 2280 HV Rijawijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31–70) 340–3016	Rigondaud, B	

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationalee Aktenzeichen
PCT/EP 97/04192

		PCI/EP 9	7/04192
	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit eitorderlich unter Angebe der im Betracht komme	nden Telle	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 2 123 399 A (BASF AG) 8.September 1972 siehe Seite 2, Zeile 33 - Seite 4, Zeile 24 siehe Seite 6, Zeile 23 - Zeile 28		1
A	DD 270 289 A (FRIEDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT) 26.Juli 1989 siehe das ganze Dokument		1
Α .	EP 0 690 023 A (HOECHST AG) 3.Januar 1996 siehe Ansprüche 1,6 siehe Spalte 3, Zeile 5		1,8
A	DE 33 46 180 A (GRUENZWEIG HARTMANN GLASFASER) 29.August 1985 siehe Ansprüche 1,7 siehe Seite 14, Zeile 5 - Zeile 22		1,12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 326 (C-454), 23.0ktober 1987 & JP 62 113713 A (OSAKA SODA CO LTD), 25.Mai 1987, siehe Zusammenfassung		1
:			
-			
:			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/04192

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamille	Datum der Veröffentlichung
WO 9622942 A	01-08-96	DE 19502453 C AU 4621496 A EP 0805781 A FI 973102 A NO 973429 A	05-09-96 14-08-96 12-11-97 26-09-97 24-07-97
EP 0065447 A	24-11-82	FR 2505676 A AT 9201 T BR 8202761 A CA 1169844 A JP 1429075 C JP 58026023 A JP 62036967 B US 4504595 A US 4822903 A	19-11-82 15-09-84 19-04-83 26-06-84 09-03-88 16-02-83 10-08-87 12-03-85 18-04-89
FR 1450709 A		KEINE	
FR 2123399 A	08-09-72	DE 2103243 A GB 1368711 A NL 7200906 A,B, US 3872217 A	03-08-72 02-10-74 27-07-72 18-03-75
DD 270289 A	·	KEINE	
EP 0690023 A	03-01-96	DE 4422912 A CA 2152977 A CN 1124229 A JP 8059224 A NO 952618 A US 5647962 A	11-01-96 31-12-95 12-06-96 05-03-96 02-01-96 15-07-97
DE 3346180 A	29-08-85	KEINE	